

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-341531

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/031
 G08F 2/50
 G08F299/00
 G02B 5/20
 G02F 1/1333
 G02F 1/1335
 G02F 1/1339
 G03F 7/038
 G09F 9/30
 G09F 9/35

(21)Application number : 2001-144959

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.2001

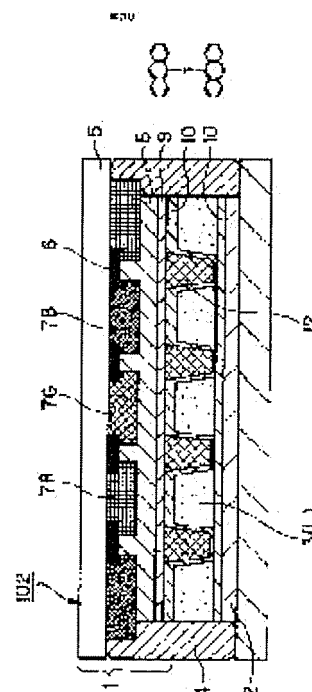
(72)Inventor : SEGA SHUNSUKE
AKIYAMA TAKUYA

(54) PHOTODESETTING RESIN COMPOSITION COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photodesetting resin composition having high sensitivity and excellent viscosity stability during storage and application.

SOLUTION: The following alcohol-treated polymer is used as a binder. The polymer has a main chain consisting of a structural unit having acidic functional groups and a structural unit having hydroxyl group, in which an isocyanate compound containing radial polymerizable groups is in amide bonding with at least a part of the acidic functional groups and/or is in urethane bonding at least a part of the hydroxyl groups through the isocyanate groups and alcohol is in ester bonding with at least a part of the acidic functional groups through the hydroxyl groups. The photopolymerization initiator contains a compound expressed by formula (17). In formula (17), R²⁰ represents a 1-20C alkylene group, oxadialkylene group or thiodialkylene group and may have side chains.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-341531
(P2002-341531A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/031		G 0 3 F 7/031	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 0 4 8
299/00		299/00	2 H 0 8 9
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 9 0
G 0 2 F 1/1333	5 0 5	G 0 2 F 1/1333	5 0 5 2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-144959(P2001-144959)

(22)出願日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 瀬賀 俊介

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 秋山 拓也

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

最終頁に続く

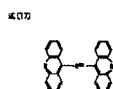
(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、カラーフィルター及び液晶パネル

(57)【要約】

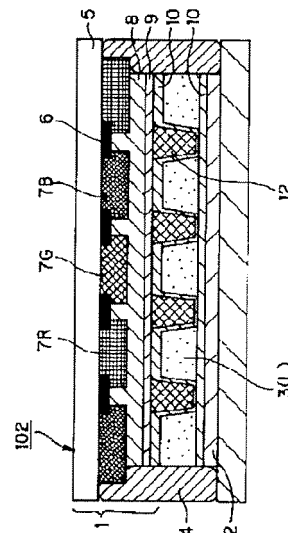
【課題】 高感度で且つ保存時及び塗工時の粘度安定性に優れる光硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 バインダーとして、酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物がイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合しているアルコール処理重合体を使用すると共に、光重合開始剤として、下記式(17)

【化1】



(式中、R²⁰ は炭素数1～20のアルキレン基、オキサジアルキレン基又はチオジアルキレン基であって、側鎖を有していてもよい。)

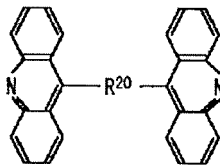


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともバインダーと光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記バインダーとして、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合しているアルコール処理重合体を含有し、前記光重合開始剤として、下記式 (17)

【化 1】

式 (17)

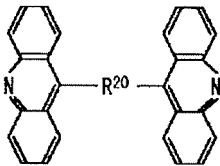


(式中、 R^{20} は炭素数 1～20 のアルキレン基、オキサジアルキレン基又はチオジアルキレン基であって、側鎖を有していてもよい。) で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちから選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 少なくともバインダーと光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記バインダーとして、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることにより得られるアルコール処理重合体を含有し、前記光重合開始剤として、下記式 (17)

【化 2】

式 (17)



(式中、 R^{20} は炭素数 1～20 のアルキレン基、オキサジアルキレン基又はチオジアルキレン基であって、側鎖を有していてもよい。) で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちから選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記のアルコール処理重合体において、

前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が、前記主鎖の水酸基に対する前記イソシアネート基の当量比 (NCO/OH) に換算して 1.0 以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記光重合開始剤として、前記式 (17) で表されるアルキレンビスアクリジン化合物と共に、さらにビイミダゾールを含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 前記式 (17) で表されるアルキレンビスアクリジン化合物が、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンであることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 カラーフィルターの着色層、保護層又はスペーサーを形成するために用いられることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】 基板と、当該基板上に形成された着色層と、当該着色層を被覆する保護膜とを備え、前記の着色層及び保護層のうちの少なくともひとつが、前記請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項 8】 基板と、当該基板上に形成された着色層と、対向させるべき電極基板との間隔を維持するために非表示部と重なり合う位置に設けられたスペーサーとを備え、前記のスペーサーが前記請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項 9】 前記請求項 7 又は 8 いずれかに記載のカラーフィルターと、電極基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入してなることを特徴とする、液晶パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少ない露光量で硬化させることが可能な高感度の光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】 また本発明は、感度が高いことに加えて、保存中、使用中、或いは取り扱い中に、望まざる分子量の増大、粘度の増加を引き起こしにくく、塗工膜の膜厚の調節及び均一化が容易な、高感度且つ高安定性の光硬化性樹脂組成物にも関する。

【0003】 さらに本発明は、上記の高感度の光硬化性樹脂組成物を用いて着色層、当該着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサーを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ないカラーフィルター及び液晶パネルにも関する。

【0004】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューターなどのフラットディスプレイとして、カラー液晶表示装置が急速に普及してきている。一般にカラー液晶表示装置（101）は、図1に示すように、カラーフィルター1とTFT基板等の電極基板2とを対向させて1～10 μ m程度の間隙部（セルギャップ）3を設け、当該間隙部3内に液晶化合物Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色（通常、赤（R）、緑（G）、青（B）の3原色）を所定順序に配列した着色層7と、保護膜8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。また、カラーフィルター1及びこれと対向する電極基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに間隙部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとして一定粒子径を有するパール11が分散されている。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラーフィルターの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。

【0005】カラーフィルターに形成される保護膜8は、カラーフィルターに着色層が設けられる場合には着色層の保護とカラーフィルターの平坦化の役割を果たしている。カラー液晶表示装置では、カラーフィルターの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G及びBの各画素間でのギャップムラ、或いは各画素内でのギャップムラなどの存在により透明電極膜9の平坦性が損なわれると、色ムラ或いはコントラストムラを生じ、その結果、画像品質の低下を来すと言う問題がある。従って、保護膜には高い平坦性が求められる。

【0006】スペーサーとして図1に示したような微粒子状のパール11を分散させる場合には、当該パールは、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。パールが表示領域すなわち画素部に配置された場合、パールの部分をバックライトの光が透過し、また、パール周辺の液晶の配向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、パールを分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重り合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を形成することが行われるようになってきた。

【0007】上記の保護膜8及び柱状スペーサー12は、樹脂を用いて形成することができる。シール部の密着性や密閉性を考慮すると、保護膜8は、透明基板上の着色層が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、柱状スペーサー12は、ブラックマトリックス層の形成領域内すなわち非表示領域に正確に

設ける必要がある。このため、硬化させたい領域をフォトマスクによって容易に限定することができる光硬化性樹脂を用いて保護膜及び柱状スペーサーが形成されるようになった。

【0008】また、保護膜や柱状スペーサーを形成するために、光硬化性樹脂の塗工面を露光した後で有機溶剤を使用して現像を行うと、取り扱い及び廃液処理の点で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるので、光硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後にアルカリ現像できるようにした光硬化性樹脂が開発されている。

【0009】アルカリ可溶性光硬化性樹脂としては、例えば、重量平均分子量が約2,000の α -クロレゾールノボラックエポキシアクリレート等が知られている。この樹脂は、アルカリ可溶性を規定するカルボン酸基を有している。しかし、この樹脂は、硬化性を規定するアクリロイル基としてモノマー成分を使用することから、成膜時の信頼性が低く、例えば液晶部へ残留モノマーが溶出するなどの恐れがあり、さらに、アルカリ現像時の溶出量が多く、減膜する場合がある。

【0010】また、光硬化性を付与するためにアクリロイル基等のラジカル重合性基を化合物の分子構造中に導入する方法としては、例えば、ジオール類に過剰のジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を残した反応物を調製し、この反応物のイソシアネート基を2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどと反応させてウレタンアクリレートを生成させることによって、末端にメタクリロイル基等のラジカル重合性基を導入する方法が知られている。しかしながら、この方法では、原理的に分子構造の両末端だけにしか（メタ）アクリロイル基が導入されない。さらに、一分子中に（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性基を2個以上有する化合物を一部含有させてラジカル重合させる方法も考えられるが、ラジカル重合性基の含有量を制御することはできず、ゲル化等の問題もある。

【0011】このように、光硬化性樹脂を使用してカラーフィルターの保護膜及び柱状スペーサーを形成すると便利であるが、従来の光硬化性樹脂においては、カルボキシル基等のアルカリ可溶性基や（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性基の量を、その硬化性、アルカリ可溶性等を考慮して制御することは困難であった。

【0012】また、特開平7-199465号公報には、カラーフィルターの着色層を形成するための感光性樹脂組成物に、高分子バインダー及びエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーと共に、光重合開始剤としてアクリジン化合物とトリアジン化合物を組み合わせることで配合することにより、感度を向上させることが記載されている。

【0013】

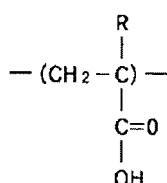
【発明が解決しようとする課題】本出願人は、少なくとも下記式（1）で表される構成単位と下記式（2）で

表される構成単位とからなる主鎖を有し、そのカルボキシル基又は水酸基の少なくとも一部に下記式(5)で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物が当該化合物のイソシアネート基の反応により結合した共重合樹脂は、アルカリ可溶性のカルボキシル基とラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基の量を自由に調節することができ、光硬化性樹脂として非常に適していることを見出し、すでに特許出願をしている(特願平10-99240号)。

【0014】

【化3】

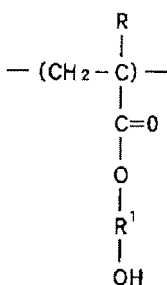
式(1)



【0015】

【化4】

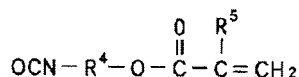
式(2)



【0016】

【化5】

式(5)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、R¹は炭素数2～4のアルキレン基、R⁴はアルキレン基、および、R⁵は水素またはメチルを示す。)

【0017】しかしながら、上記の共重合樹脂を用いて硬化樹脂の皮膜やパターンを形成するためには、当該共重合樹脂が少ない露光量でも速やかに硬化するように、感度を向上させることが求められている。

【0018】また、上記の共重合樹脂を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、急速に分子量が増大し、粘度が上昇することが判明した。我々の実験では、この増粘現象は室温ですら進行し、保存温度が高いほど速く進行することが確認されている。また、GPC (Gel Permeation Chromatography、ゲル浸透クロマトグラフィー)

を利用した一実験においては、上記の共重合樹脂を溶剤

に溶解し、室温で2週間保存しただけで、調製時には69,000だった分子量が98,000にまで増大し、溶液の粘度は1.17になった。また、この共重合樹脂を70℃で3日間保存したところ、調製時には69,000だった分子量が340,000にまで増大し、溶液の粘度は2.14倍になった。さらに、この共重合樹脂を熱硬化性エポキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解し、実際に使用する塗工液の状態で保存すると、増粘現象が一層のこと著しくなることも確認されている。

【0019】上記共重合樹脂は、このような増粘現象を引き起こすので、保存、塗工時の膜厚調節、膜厚の均一性の維持などに非常に手間が掛かる。すなわち、上記共重合樹脂を一旦、溶剤に溶解し他の材料と混合して光硬化性樹脂組成物の塗工液に調製した後は、冷蔵保存が強いられ、長期保存ができない。また、仮に保存中の増粘を避けることができて、塗工作业は通常、室温で行われるので、一日の作業中に塗工液の粘度が急速に上昇する。そのため、塗工液の粘度を作業開始前だけでなく、作業中にも頻繁にチェックして塗工条件を修正しないと、塗工膜の厚さを一定に調節することができない。さらに、塗工液の粘度が上昇しすぎると、塗工条件の修正により塗工膜の厚さをおおまかに調節することは可能でも、塗工ムラが避けられなくなり、塗工膜の膜厚の均一性を維持できなくなる。さらに、また、室温で一旦使用した塗工液の残りを後日再び使用したり、そこに新鮮な塗工液を注ぎ足して使用することも困難である。

【0020】特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護膜の膜厚や液晶パネルのセルギャップを確保するための柱状スペーサーの高さには非常に高い精度と均一性が求められる。保護膜が着色層上のまとまった領域に連続形成されるのに対し、柱状スペーサーは、ブラックマトリックス層の形成領域に合わせて断続的に、しかも、着色層の厚さと比べて2倍以上の高さに形成されるので、塗工液の粘度増大によって寸法変動を招きやすい。また、塗工用の樹脂が高分子量化しすぎると、柱状スペーサーの形状が悪くなり、スペーサーとしての強度やその他の力学的性質が劣化する。

【0021】従って、カラーフィルターの保護膜や柱状スペーサー、特に柱状スペーサーを上記の共重合樹脂を含有する光硬化性樹脂組成物の塗工液を用いて形成する場合には、塗工液の増粘現象を極力阻止する必要がある。

【0022】本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その第一の目的は、上記の硬化性共重合樹脂を改良して、感度が良く、且つ、保存性、安定性にも優れる光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0023】また、本発明の第二の目的は、そのような改良された光硬化性樹脂組成物を用いて着色層、保護膜

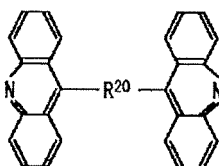
及び／又はセルギャップの柱状スペーサーを形成した、カラーフィルター及び液晶パネルを提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】本発明において提供される第一の光硬化性樹脂組成物は、少なくともバインダーと光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記バインダーとして、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合しているアルコール処理重合体を含有し、前記光重合開始剤として、下記式（17）

【化6】

式(17)



（式中、 R^{20} は炭素数 1～20 のアルキレン基、オキサジアルキレン基又はチオジアルキレン基であって、側鎖を有していてもよい。）で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちから選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする。

【0025】また、本発明において提供される第二の光硬化性樹脂組成物は、少なくともバインダーと光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記バインダーとして、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることにより得られるアルコール処理重合体を含有し、前記光重合開始剤として、前記式（17）で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちから選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする。

【0026】本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記アルコール処理重合体と上記式（17）で表されるアルキレンビスアクリジン化合物を組み合わせて用いることによって、優れた露光感度を有しており、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができる。

【0027】従って、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いることによって、パターン形成の所用時間を短縮化し、また、露光のためのエネルギーを節約できる。ま

た、本発明の光硬化性樹脂組成物は非常に露光感度が高いので、厚みの大きい塗工膜又はパターンを形成する場合であっても、少ない露光量で塗工膜の内部まで十分に硬化させることができ、膜減りやパターン崩れが生じ難い。

【0028】また、本発明の光硬化性樹脂組成物で用いられるアルコール処理重合体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こさにくく、アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。

【0029】少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させることにより、原料重合体の酸性官能基又は水酸基の部分にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の残基が導入されて光硬化性重合体が得られるが、当該イソシアネート化合物の脱水作用によって酸性官能基の一部が酸無水物基になると推測される。そして、上記反応により得られた光硬化性重合体を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、光硬化性重合体分子の酸無水物基が他の光硬化性重合体分子の水酸基と反応してエステル結合して分子同士を架橋させ、分子量の増大と粘度の上昇を招くと推測される。これに対して、上記反応により得られた光硬化性重合体にアルコールをさらに反応させると、当該アルコールが酸無水物基の部分に付加してエステル化し、重合体分子間の架橋反応を阻止し、その結果、分子量の増大や粘度の上昇を防止できると推測される。

【0030】このようなアルコール処理された光硬化性重合体は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合した分子構造を有していると推測される。

【0031】従って、本発明の光硬化性樹脂組成物は、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温での長期間保存も可能になる。さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物は、スピンコーターなどで塗工している最中も粘度は変化しないので、所望の膜厚の塗工膜やパターンを精度よく且つ均一に形成することができる。

【0032】前記のアルコール処理重合体において、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が、前記主鎖の水酸基に対する前記イソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）に換算して 1.0 以上であることが好ましい。イソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）を 1.0 以上に調節することによって、アルコール処理重合体に多量のラジカル重合性基の側鎖を導入す

ることができ、感度を向上させることができる。

【0033】本発明の光硬化性樹脂組成物には、光重合開始剤として、前記式(17)で表されるアルキレンビスアクリジン化合物と共に、さらにビイミダゾールを含有させることが好ましい。上記アルキレンビスアクリジン化合物とビイミダゾールを組み合わせると、互いに吸収波長が異なるので照射エネルギーを有効に利用でき、感度が一層のこと向上する。

【0034】本発明の光硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するための材料として適している。すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く且つ均一な硬化が可能となり、優れた塗工性により精度良く且つ均一な塗布が可能となり、寸法安定性に優れた着色層、保護膜、及び柱状スペーサーを形成することができる。

【0035】従って、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて、着色層、保護膜、及び柱状スペーサーを精度良く、且つ、均一な厚さ又は高さに形成したカラーフィルター及び当該カラーフィルターを用いて製造した液晶パネルは、色ムラやコントラストムラが少ない。

【0036】

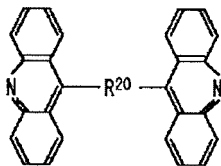
【発明の実施の形態】本発明において提供される高感度且つ高安定性の光硬化性樹脂組成物は、少なくとも次に示すバインダーと光重合開始剤を含有している。

【0037】必須成分のバインダー：少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合している光硬化性重合体重合体（アルコール処理重合体）、

必須成分の光重合開始剤：下記式(17)で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちから選ばれる少なくとも1種

【化7】

式(17)



(式中、R²⁰ は炭素数1～20のアルキレン基、オキソジアルキレン基又はチオジアルキレン基であって、側鎖

を有していてもよい。)

【0038】本発明の光硬化性樹脂組成物には、上記必須成分のほかにも必要に応じて、上記以外のバインダー、重合性モノマー、界面活性剤などの他の成分を配合することができる。また、通常は、本発明の光硬化性樹脂組成物を溶剤で溶解、分散又は希釈することにより、塗布適性を調節する。

【0039】(必須成分のバインダー) 本発明においては、必須のバインダーとして、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合しているアルコール処理重合体を用いる。

【0040】このアルコール処理重合体は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることにより得られる。

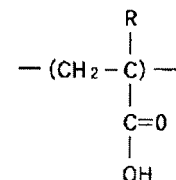
【0041】酸性官能基を有する構成単位は、アルカリ現像性に寄与する成分であり、その含有割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整される。酸性官能基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と酸性官能基を有する化合物を使用することができる。酸性官能基は、通常はカルボキシル基であるが、アルカリ現像性に寄与できる成分であればカルボキシル基以外のものでもよい。

【0042】酸性官能基を有する構成単位としては、下記式(1)で表される構成単位が好ましい。

【0043】

【化8】

式(1)



(式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基を示す。)

【0044】式(1)及び後述する他の式に含まれるRは、水素、または炭素数1～5のアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が例示される。式(1)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、アクリル酸、メタクリル

酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ペンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘブテン等が例示される。

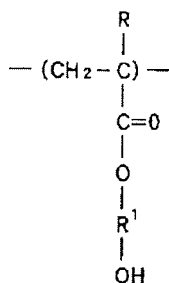
【0045】水酸基を有する構成単位は、基本的にはラジカル重合性基が導入される成分である。すなわち、反応系に添加したラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の一部は、主鎖の酸性官能基と反応してラジカル重合性基の側鎖を形成するが、当該イソシアネート化合物の大部分は、主鎖の水酸基と反応してラジカル重合性基の側鎖を形成する。従って、水酸基を有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調製される。水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基と水酸基を有する化合物を使用することができる。

【0046】水酸基を有する構成単位としては、下記式(2)で表される構成単位が好ましい。

【0047】

【化9】

式(2)



(式中、Rは上記と同じであり、R¹は炭素数2～4のアルキレン基を示す。)

【0048】式(2)中に含まれるR¹は、炭素数2～4のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を例示できる。式(2)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。

【0049】アルコール処理重合体の主鎖は、酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と、水酸基を有する式(2)のような構成単位とを必須の共重合成分として含有するが、他の共重合成分を含んでいてもよい。例えば、主鎖には、芳香族炭素環を有する構成単位、及び／又は、エステル基を有する構成単位が含有されていてもよい。

【0050】芳香族炭素環を有する構成単位は、硬化性樹脂をカラーフィルターの保護膜等の塗膜形成用とする際に、当該硬化性樹脂に塗膜性を付与する成分である。芳香族炭素環を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入

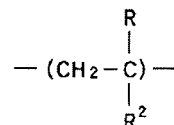
するために使用される単量体としては、二重結合含有基と芳香族炭素環とを有する化合物を使用することができる。

【0051】芳香族炭素環を有する構成単位としては、下記式(3)で表される構成単位が好ましい。

【0052】

【化10】

式(3)



(式中、Rは上記と同じであり、R²は芳香族炭素環を示す。)

【0053】式(3)中に含まれるR²は芳香族炭素環であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。式(3)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、燐酸機等で置換されていてもよい。

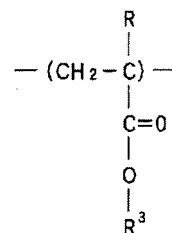
【0054】エステル基を有する構成単位は、硬化性樹脂のアルカリ現像性を抑制する成分である。エステル基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とエステル基とを有する化合物を使用することができる。

【0055】エステル基を有する構成単位としては、下記式(4)で表される構成単位が好ましい。

【0056】

【化11】

式(4)



(式中、Rは上記と同じであり、R³はアルキル基またはアラルキル基を示す。)

【0057】式(4)中に含まれるR³はアルキル基またはアラルキル基であり、例えば、炭素数1～12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。式(4)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸

シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル等の(メタ)アクリル酸のエステル類が例示される。

【0058】式(1)～式(4)の構成単位を光硬化性重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

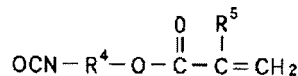
【0059】上記の各構成単位から構成される主鎖には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し、且つ／又は、前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合して、ラジカル重合性基の側鎖が形成されている。

【0060】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては、式(5)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートを使用することができる。なお、本発明において(メタ)アクリルとは、アクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、(メタ)アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。

【0061】

【化12】

式(5)



(各式中、 R^4 はアルキレン基、および、 R^5 は水素またはメチルを示す。)

【0062】式(5)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのなかでは、(メタ)アクリロイル基が炭素数2～6のアルキレン基を介してイソシアネート基(—NCO)と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工(株)製「カレンズMOI」等の商品名で市販されている。

【0063】上記の各構成単位から構成される主鎖には、上記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が結合していると共に、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合して、アルコール残基の側鎖が形成されている。このアルコール残基の側鎖は、必須のバインダーであるアルコール処理重合体の製造途中において光硬化性重合体のアルコール処理を行うことにより当該重合体に導入されるものである。後述するように、このようなア

ルコール処理を行うことにより、バインダーとして光硬化性重合体を溶剤に溶解又は分散した時に粘度増大を起こし難くなり、粘度の安定した塗工性の良い光硬化性樹脂組成物が得られる。

【0064】上記光硬化性重合体において、主鎖の各構成単位の含有量は、主鎖を形成するための単量体とラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の総使用量(総仕込み量)を全量とした時の仕込み量の割合で表すと、次のようになる。

【0065】まず、酸性官能基を有する式(1)のような構成単位の含有割合は、上述したように要求されるアルカリ可溶性の程度に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～55モル%、好ましくは10モル%～30モル%とされる。

【0066】水酸基を有する式(2)のような構成単位の含有割合は、要求される光重合性の程度(感度)に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～95モル%、好ましくは14モル%～50モル%とされる。水酸基を有する構成単位はラジカル重合性基を導入する部分なので、この構成単位が少なすぎる場合には、水酸基の量に対するラジカル重合性基の導入率が高いとしても、光硬化性重合体全体に対するラジカル重合性基の含有率が低くなり、高感度が得られない。一方、水酸基を有する構成単位が多すぎる場合には有機溶剤に溶け難くなるので、光硬化性重合体の合成が困難になる。

【0067】芳香族炭素環を有する式(3)のような構成単位の含有割合は、塗膜性を調節するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0068】エステル基を有する式(4)のような構成単位の含有割合は、アルカリ現像性を必要に応じて抑制するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0069】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量は、光硬化性重合体の感度を向上させるために重要である。本発明において、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量は、上記重合体の主鎖が有する水酸基に対するイソシアネート基の当量比

(NCO/OH)に換算して、1.0以上(すなわち等量以上)に調節するのが好ましい。具体的には、水酸基を有する式(2)のような構成単位の仕込み量から水酸基の量を算出すると共に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量からイソシアネート基の量を算出し、これらの計算値から上記の当量比(NCO/OH)を導く。この当量比(NCO/OH)を好ましくは1.0以上、特に好ましくは1.2以上とすることによって、ラジカル重合性基の側鎖を高い比率で導入することが可能となり光硬化性重合体の感度を向上させることが

できる。

【0070】また、イソシアネート基の上記当量比(NCO/OH)を1.0以上に調節すると共に、水酸基を有する式(2)のような構成単位の含有割合を、仕込み量で14モル%以上とするのが好ましい。イソシアネート基の上記当量比(NCO/OH)を1.0以上に調節することによりイソシアネート基の導入率を高められ、同時に、水酸基を有する構成単位の仕込み量を14モル%以上とすることにより、イソシアネート基が反応する部分が増えるので、上記重合体にラジカル重合性基の側鎖を非常に多量に導入することが可能となり、特に高い感度が得られる。

【0071】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量の上限は、イソシアネート基の上記当量比(NCO/OH)が2.0以下となるように調節するのが好ましい。上記当量比(NCO/OH)が2.0を超える場合には、上記重合体中に未反応のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が多量に残ってしまい、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて形成した塗膜の物性を低下させる。重合体の増粘を防止するために後述のアルコール処理を行う場合には、重合体中に未反応のまま残存しているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基はアルコールと反応して消失するが、その場合でも、ラジカル重合性基の部分は残存する。その結果、単官能の単量体が重合体中に多量に残存することになり、本発明の光硬化性樹脂組成物の感度を低下させる。

【0072】必須のバインダーとしての上記アルコール処理重合体を製造するには、先ず、少なくとも酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と、水酸基を有する式(2)のような構成単位からなり、さらに必要に応じて、芳香族炭素環を有する式(3)のような構成単位、エステル基を有する式(4)のような構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体(原料重合体)を製造し、それからラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させる。

【0073】原料重合体を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等も用いることができる。

【0074】原料重合体を製造するために用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができる。その具体例

としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のニトリル系アゾ化合物(ニトリル系アゾ系重合開始剤)；ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等の非ニトリル系アゾ化合物(非ニトリル系アゾ系重合開始剤)；*t*-ヘキシルペルオキシビバレート、*tert*-ブチルペルオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクシニクペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1, 1'-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物(パーオキサイド系重合開始剤)；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせることでレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0075】原料重合体の製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができ、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0076】原料重合体は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。ランダム共重合体を製造する場合には、上記式(1)乃至式(4)に例示される各単量体、触媒からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80~110℃の温度条件で2~5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

【0077】式(1)~式(4)の構成単位を有する原料重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「*M_w*」という。)が10,000~1,000,000の範囲のものとして、酸価が5mg KOH/g~400mg KOH/g、水酸基価が5mg KOH/g~400mg KOH/gのものとして好ましい。

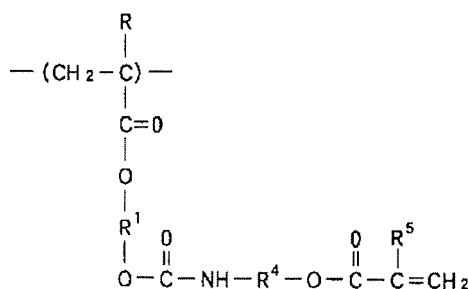
【0078】原料重合体とラジカル重合性基含有イソシ

アネート化合物との反応は、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中に、全量を一度に投入してから一定時間反応を続けるか、或いは、少しずつ滴下することにより行なうことができる。触媒としてはラウリン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、2,3-ジ-tert-ブチルp-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0079】反応の際に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、原料重合体の溶液中に少しずつ滴下させる場合（滴下法）には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が比較的少ない条件、すなわち、水酸基に対するイソシアネート基の当量比（NCO/OH）が1.0付近の条件であっても、高感度の光硬化性重合体が得られやすい。その理由は、反応系内にイソシアネート基が常に少量しか存在しない場合には、当該イソシアネート基が水酸基に対して優先的に反応し、無用な副反応が起き難いためだと推測される。

【0080】一方、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、原料重合体の溶液中に全量を一度に投入してから一定時間反応を続ける場合（一括投入法）には、滴下法による場合よりもラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を若干多目にするほうが、高感度の光硬化性樹脂が得られやすい。そのため一括投入法*

式(7)



【0084】この段階で得られる光硬化性重合体は、まだアルコール処理が行われておらず、酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と、水酸基を有する式

(2)のような構成単位と、酸性官能基を有する構成単位にラジカル重合性基が導入された式(6)のような構成単位と、水酸基を有する式(2)の構成単位にラジカル重合性基が導入された式(7)のような構成単位とが、任意の順序に連結した分子構造を有している。

【0085】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物と水酸基との反応は、当該イソシアネート化合物と酸性官能基、特にカルボキシル基との反応に比して20倍近くの反応速度を有する。そのためラジカル重合性基は、水酸基を有する構成単位に主として導入され、また、酸性官能基を有する構成単位には、その酸性官能基の一部にラジカル重合性基が導入されるとしても、ほとんどの酸性官能基が残存する。

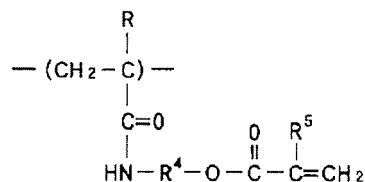
* の場合には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を、光硬化性重合体の主鎖が有する水酸基に対するイソシアネート基の当量比（NCO/OH）に換算して、1.2以上に調節するのが好ましい。

【0081】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、原料重合体における酸性官能基に対してイソシアネートを介してアミド結合する。例えば、式(1)の構成単位とは、その一部が炭酸ガスを放出してアミド結合により結合し、下記式(6)で表されるような構成単位を形成する。一方、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、原料重合体における水酸基に対しては、イソシアネートを介してウレタン結合する。例えば、式(2)の構成単位とは、付加反応してウレタン結合により結合し、下記式(7)の構成単位で表されるような構成単位を形成する。

【0082】

【化13】

式(6)



【0083】

【化14】

【0086】本発明の光硬化性樹脂組成物を用いてカラーフィルターの着色層、または当該着色層を被覆する保護膜を形成する場合には、バインダーである光硬化性重合体に対して高い透明性が求められる。透明性の高い重合体を必要とする場合には、式(1)の構成単位を導入する単量体と、式(2)の構成単位を導入する単量体、さらに必要に応じてその他の単量体を反応させて原料重合体、すなわち重合体の主鎖部分、を形成する際に、非ニトリル系アゾ系重合開始剤又はパーオキサイド系重合開始剤を用いて重合反応を行うのが好ましい。非ニトリル系アゾ系又はパーオキサイド系の重合開始剤としては、上述したようなものを使用することができる。

【0087】また、原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させる際に、重合禁止剤として、特定のフェノール系化合物又は特定のホスファイト系化合物を用いることによっても、光硬化性重合体の

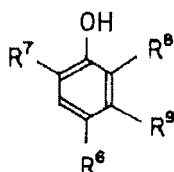
透明性を向上させることができる。

【0088】すなわち、光硬化性重合体の透明性を向上させることができる特定のフェノール系重合禁止剤は、下記式(10)で表すことができる。

【0089】

【化15】

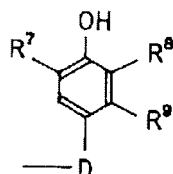
式(10)



(式中、R⁶は水素、炭素数1～5のアルキル基、又は下記式(11)

【化16】

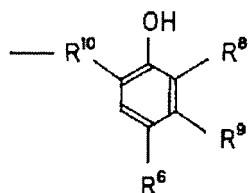
式(11)



を示し、式(11)中のDは、-S-、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R⁷は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R⁸は水素、炭素数1～10のアルキル基、又は下記式(12)

【化17】

式(12)



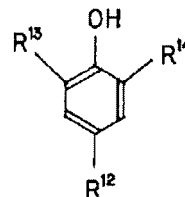
を示し、式(12)中のR¹⁰は炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R⁹は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、R⁷及びR⁸のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。また、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なってもよい。

【0090】上記式(10)で表されるフェノール系化合物のなかでも、下記式(13)、(14)又は(15)で表されるものが好ましい。

【0091】

【化18】

式(13)



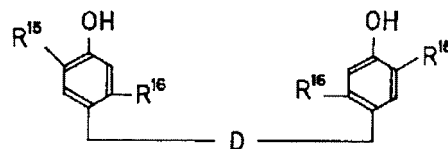
10 (式中、R¹²は水素、炭素数1～5のアルキル基を示し、R¹³及びR¹⁴は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、R¹³及びR¹⁴のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。)

【0092】上記式(13)に該当するものの具体例としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)を挙げることができる。

【0093】

【化19】

20 式(14)



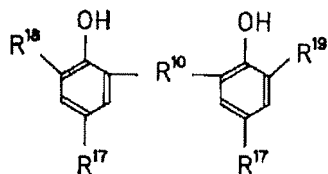
30 (式中、Dは、-S-、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示し、R¹⁵は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、R¹⁶は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なってもよく、R¹⁵のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。)

【0094】上記式(14)に該当するものの具体例としては、4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、及び、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)を挙げることができる。

【0095】

【化20】

式 (15)



(式中、 R^{10} は炭素数 1～10 のアルキレン基又は炭素数 1～10 のアルキリデン基を示し、 R^{17} は水素又は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 R^{18} 及び R^{19} は水素又は炭素数 1～10 のアルキル基を示す。ただし、 R^{18} 及び R^{19} のうちの少なくともひとつは、*tert*-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。また、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なってもよい。)

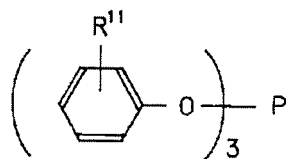
【0096】上記式 (15) に該当するものの具体例としては、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、及び、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ (α -メチル-シクロヘキシル)-5, 5'-ジメチルジフェニルメタンを挙げることができる。

【0097】また、バインダーである光硬化性重合体の透明性を向上させることができる特定のホスファイト系重合禁止剤は、下記式 (16) で表すことができる。

【0098】

【化 21】

式 (16)



(式中、 R^{11} は水素又は炭素数 1～20 のアルキル基を示す。)

【0099】上記式 (16) に該当するものの具体例としては、トリス (ノニル化フェニル) ホスファイトを挙げることができる。

【0100】なお、あらかじめ上記特定の重合開始剤を用いて製造した原料重合体に、上記特定の重合禁止剤を用いてラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させることにより、特に優れた透明性が得られる。

【0101】上記特定の重合開始剤及び／又は上記特定の重合禁止剤を用いて重合を行って光硬化性重合体を合成すると、得られた反応液の着色が少ないので、着色成

分を除去するための精製工程を簡略化し或いは完全に省略することができる。従って、光硬化性重合体を含有する反応液をアルコール処理した後、精製しないでそのままカラーフィルターの着色層や保護膜のような透明性を求められるパターンを形成するための塗工液として使用することも可能である。例えば、アルコール処理重合体を含有する反応液をそのまま酢酸-3-メトキシブチルで希釈するか、または、反応液から分離したアルコール処理重合体を酢酸-3-メトキシブチルで溶解して、樹脂固形分として 20 wt % の酢酸-3-メトキシブチル溶液を調製し、この調製された溶液を 1 cm 画の石英セルに入れた時の 400 nm における光線透過率が 60 % 以上、好ましくは 70 % 以上となるような優れた透明性を示す。

【0102】この種の重合体は、480 nm 付近において光線透過率が低くなり、光線透過率の極小点を示す傾向があるが、本発明によって得られる透明性のアルコール処理重合体は、そのような光線透過率の落ち込みを示さず、上記の測定条件の下では 480 nm 付近において 85 % 以上、好ましくは 90 % 以上の光線透過率を有する。

【0103】このような方法により得られる透明性のアルコール処理重合体は、可視光線の全領域において高い光線透過率を示し、上記の測定条件の下で測定した場合には、400 nm～700 nm においては 60 % 以上、好ましくは 70 % 以上を示し、450 nm～700 nm において 80 % 以上、好ましくは 85 % 以上を示し、500～700 nm において 90 % 以上、好ましくは 95 % 以上を示す。

【0104】さらに、上記特定の重合開始剤及び／又は上記特定の重合禁止剤を用いて光硬化性重合体を合成した場合には、得られた反応液は可視領域だけでなく紫外領域においても吸収が少ない。従って、当該反応液をアルコール処理した後、そのままバインダーとして用いて光硬化性樹脂組成物を調製し、当該光硬化性樹脂組成物を用いて皮膜を形成する場合でも、皮膜の奥深くまで紫外光線が到達し、露光感度が向上する。例えば、アルコール処理重合体を含有する反応液をそのまま酢酸-3-メトキシブチルで希釈するか、または、反応液から分離したアルコール処理重合体を酢酸-3-メトキシブチルで溶解して、樹脂固形分として 20 wt % の酢酸-3-メトキシブチル溶液を調製し、この調製された溶液を 1 cm 画の石英セルに入れた時の 360 nm における光線透過率が 50 % 以上、好ましくは 60 % 以上となるような優れた紫外線透過性を示す。360 nm 付近の波長は、光重合開始剤の有効波長でもあるから、この波長付近の光線透過率が高い場合には光重合開始剤の作用が促進されて、光硬化性樹脂組成物の露光感度がさらに向上する。

【0105】上述したアルコール処理前の光硬化性重合

体（アルコール未処理体）は、当該重合体中のアルカリ可溶性基やラジカル重合性基の含有量を広い範囲に亘って調節できるので、フォトレジストの有効成分として好適に利用することができ、特に、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0106】しかしながら、このアルコール未処理体を溶剤に溶解または分散させると、室温の下ですら分子量が増大して、粘度が急速に上昇する。そして、このアルコール未処理体をエポキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解または分散させてフォトレジストを調製すると、増粘の程度および速度が一層のこと著しくなる。

【0107】本発明者らは、当初、アルコール未処理体中に存在する（メタ）アクロイル基等のラジカル重合性基が、露光時の硬化反応に関与するだけでなく、保存時の粘度増大も引き起こすのであらうと考えた。しかしながら、上記アルコール未処理体の溶液を¹H-NMRスペクトルで観察したところ、溶液の粘度が上昇しても、（メタ）アクロイル基の二重結合量は減少しないことが確認された。従ってラジカル重合性基は、粘度増大の原因ではなかった。

【0108】そこで、上記アルコール未処理体の溶液をFT-IRスペクトル（赤外吸収スペクトル）で観察したところ、1800 cm⁻¹付近にある微小なピークが粘度の上昇に伴って消失することが確認された。この観察結果を考慮してアクリル酸無水物のFT-IRスペクトルを観察したところ、やはり同じ位置にピークが観察された。また、アクリル酸と同様にカルボキシル基を有する酢酸に（メタ）アクロイルオキシエチルイソシアネートを反応させたところ、酸無水物が得られた。

【0109】これらの結果から、上記アルコール未処理体は酸無水物基を有していると考えられる。この酸無水物基は、少なくとも式（1）、式（2）で表される構成単位からなる重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させてアルコール未処理体である光硬化性重合体を製造する時に、イソシアネート基が脱水剤

として働く結果、主に同一分子内にある式（1）の構成単位の一部が脱水縮合することにより副成すると推測される。また、光硬化性重合体の分子中に生じた酸無水物基は、当該光硬化性重合体を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、隣接する他の光硬化性重合体の分子に含まれている式（2）の構成単位の水酸基と反応してエステル結合することにより、光硬化性重合体の分子同士を架橋させ、その結果、分子量の増大と粘度の上昇を招くと推測される。

【0110】このような増粘現象は、上記の光硬化性重合体をアルコールで処理することにより阻止することができる。光硬化性重合体をアルコールで処理するには、当該光硬化性重合体を溶剤に溶解または分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前または粘度上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。また、各モノマーをMBA（酢酸-3-メトキシブチル、CH₃CH(OCH₃)CH₂CH₂OCOCH₃）等の合成溶剤中で重合させて、少なくとも式（1）及び式（2）の構成単位からなる原料重合体を合成し、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、得られた反応液に、引き続きアルコールを添加してもよい。添加時の反応条件は特に制限されず、アルコールは反応液が熱いうちに添加しても室温で添加してもよいし、また、反応液中に一気に投入しても差し支えない。

【0111】上記の光硬化性重合体の溶液中に、酸無水物基がまだ未反応のうちに有効量以上のアルコールを添加すると、当該アルコールは式（2）の構成単位の水酸基と競争して酸無水物基を奪い合い、当該酸無水物基をエステル化すると推測される。その結果、光硬化性重合体のアルコール未処理体がアルコール処理重合体になり、重合体の分子間の架橋反応を阻止し、分子量の増大と粘度の上昇を防止すると推測される。

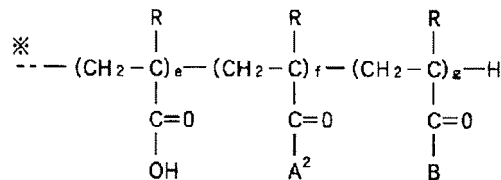
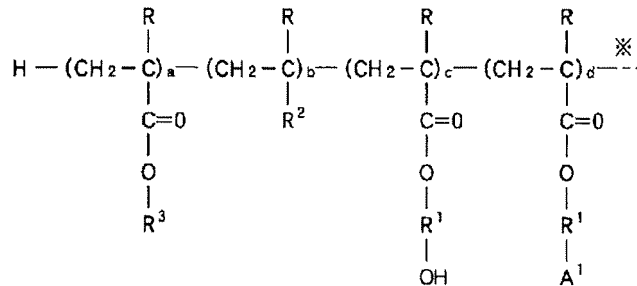
【0112】上記の光硬化性重合体にアルコールを添加して得られるアルコール処理重合体の分子構造は、下記式（8）で表すことができる。

【0113】

【化22】

25
式 (8)

26



(式中、R、R¹、R²、R³は前記と同じであり、A¹はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物がウレタン結合した残基、A²はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物がアミド結合した残基、及び、Bはアルコールがエステル結合した残基を示す。また、a、b、cは0以上の整数を示し、d、e、f、gは1以上の整数を示す。各構成単位はランダム共重合していてもブロック共重合していてもよい。)

【0114】本発明においては、酸無水物基の一部又は全てがまだ未反応のまま光硬化性重合体中に残っているうちに、アルコールと反応させる必要がある。例えば、少なくとも式(1)及び式(2)で表される構成単位からなる原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて光硬化性重合体を製造した直後であれば、酸無水物基は式(2)の水酸基とはまだ全く反応しておらず、粘度上昇が始まっていないので、外部から添加したアルコールと反応し得る。また、光硬化性重合体の溶液を室温下にしばらく放置した後であっても、粘度上昇が進行中でまだ完全に終了していないのであれば、未反応の酸無水物基が残っているので粘度上昇をある程度は阻止することができ、有効である。

【0115】増粘現象の阻止に使用するアルコールの種類は特に限定されず、アルコール性水酸基を有する化合物であれば使用可能であり、N、O、S、P等を含んでいてもよい。通常は、比較的低分子量のものの方が取り扱いやすい。例えば、炭素数1〜20程度のもので

N、O、S、P等を含んでいないか又は含んでいるもの、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシアルコールなどのカルビトール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ペンテン-1-オール、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの不飽和結合含有溶剤等を使用することができる。

【0116】また、光硬化性重合体のアルコール処理後に残留する未反応のアルコールは、必要に応じて再沈精製等の適当な手段によって除去してもよい。また、光硬化性重合体の溶液中にアルコールを添加した後、そのまま他の材料と共に塗工用溶剤に混合して塗工液とし、これを塗工した後の乾燥工程でアルコールを塗工用溶剤と共に蒸発させてもよい。この例のように、残留アルコールを別の溶剤と一緒に蒸発させる場合には、アルコール

の沸点と混合される溶剤の沸点の差、又は、アルコールの蒸発速度と混合される溶剤の蒸発速度の差ができるだけ小さいほうが望ましく、差が無いのが理想的である。また、アルコールと溶剤との沸点の差と、アルコールと溶剤との蒸発速度の差が両方とも小さいほうが好ましい。この観点から、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差は75℃以内のものが好ましく、40℃以内のものが特に好ましい。また、当該アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差は90〔n-BuOAc=100〕であることが好ましく、30〔n-BuOAc=100〕であることが特に好ましい。さらに、アルコールの沸点と蒸発速度が共に上記の条件を満たしているのが好ましい。ここで、蒸発速度（単位：〔n-BuOAc=100〕）は、25℃における酢酸ノルマルブチル（n-BuOAc）の重量法による蒸発速度を100とした場合の比蒸発速度で表される。

【0117】増粘現象の阻止に使用するアルコールの量は、光硬化性重合体のアルコール未処理体に含有されている酸無水物基の量に応じて適宜調節する。好ましくは、アルコール未処理体の10～120重量%程度の量とする。

【0118】アルコール処理によって重合体溶液の粘度上昇を実質的に完全に停止させるためには、アルコールを添加した後で反応液を一定時間放置して、酸無水物基の量を十分に減らし、アルコール処理重合体を熟成させる必要がある。反応液は室温で放置してもよいが、加熱することにより短時間で熟成を完了させることができる。アルコールを添加した反応液を30～170℃の温度で72時間以内の期間、放置することにより熟成させるのが好ましい。

【0119】ここで、例えば、90℃での熟成時間が4時間よりも短いと、樹脂を完全に安定化させることはできず、増粘阻止の効果が薄れる。

【0120】上述のように、少なくとも式（1）で表される構成単位と式（2）で表される構成単位とからなる主鎖を有し、これらの構成単位に含まれているカルボキシル基又は水酸基の少なくとも一部に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が、当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して結合してなる光硬化性重合体の溶液にアルコールを添加すると、増粘現象を阻止することができ、当該光硬化性重合体のカルボン酸基の一部がエステル化されたアルコール処理重合体が得られる。このようにして得られたアルコール処理重合体は、安定性の高いバインダー樹脂として使用できる。

【0121】このアルコール処理重合体を、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するために用いる場合には、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量を、10,000～1,000

0,000の範囲、好ましくは20,000～100,000の範囲に調節するのが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さいと現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンが作製できる場合でも最終的な膜厚が減る（膜減り）等の問題がある。一方、重量平均分子量が1,000,000より大きいと、レジスト化した時の粘度が高くなりすぎて塗工適性が低下したり、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

【0122】アルコール処理重合体の酸価は5mg KOH/g～400mg KOH/g、好ましくは、10mg KOH/g～200mg KOH/gとするのが好ましい。酸価はアルカリ現像性と関係しており、酸価が低すぎると現像性が悪いとか、基板及びカラーフィルタ上への密着性が乏しい等の問題がある。一方、酸価が高すぎると現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくい等の問題がある。アルコール処理重合体において水酸基価は、0mg KOH/g～200mg KOH/gの範囲に調節できる。アルコール処理重合体の主鎖にある水酸基は必ずしも残す必要はないが、これを残す場合には、溶剤に対する溶解性を調節するのに有効である。

【0123】上記アルコール処理重合体のなかでも、次に示すものは、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するために特に好ましい。すなわち、アルコール処理重合体の主鎖及びラジカル重合性基含有イソシアネート化合物から誘導される側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、酸性官能基を有する構成単位の仕込み量が10～30モル%、水酸基を有する構成単位の仕込み量が14モル%以上、及び、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が14モル%以上であり、酸価が80～140mg KOH/gであり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～100,000であるものが好ましい。ただし、この場合も、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量は、主鎖の水酸基に対するイソシアネート基の当量比（NCO/OH）に換算して1.0以上、好ましくは1.2以上に調節される。また、アルコール処理重合体の主鎖は、上述した式

（1）、式（2）、式（3）および式（4）の構成単位により構成されているのが好ましい。

【0124】例示した上記アルコール処理重合体のなかでも、さらに好ましいものは、アルコール処理重合体の主鎖及びラジカル重合性基含有イソシアネート化合物から誘導される側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、酸性官能基を有する構成単位の仕込み量が10～30モル%、水酸基を有する構成単位の仕込み量が15～19モル%、及び、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が18～26モル%であり、酸価

が90～120mg KOH/gであり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が30,000～60,000のものである。

【0125】本発明で用いられるアルコール処理重合体には、通常、未反応のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物も混入している。アルコール処理重合体の分子内に実際に側鎖として導入されているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の量は、¹H-NMRにより測定することができる。アルコール処理重合体を、再沈精製などの適切な方法によりポリスチレン換算重量平均分子量が5000以下の成分を除去してから、高分子量分画のアルコール処理重合体に導入されているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の二重結合を¹H-NMRにより測定すると、主鎖の構成単位100モルに対するラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の残基の量は8モル以上に達し、感度の特に高いものでは12モル以上に達する。

【0126】再沈精製を行うには、例えば、アルコール処理重合体の溶液（固形分：約25wt%、溶剤：酢酸-3-メトキシブチル）をテトラヒドロフランで希釈し、その希釈液をイソプロピルアルコール、ヘキサン又は両者の混合溶剤（イソプロピルアルコール：ヘキサン（重量比）=100：0～0：100）中に滴下し、析出した固体を回収すればよい。原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて得られた反応液を、そのままテトラヒドロフランで希釈し、再沈工程に用いてもよい。また、析出した固体を再び酢酸-3-メトキシブチルで溶解し、テトラヒドロフランで希釈し、得られた希釈液を前回と同じか又は異なる比率のイソプロピルアルコール及び／又はヘキサンの単独又は混合溶剤中に滴下し、析出した固体を回収してもよい。このように、再沈工程を1回、又は、必要に応じて何回か繰り返すことにより、光硬化性重合体から分子量が5000以下の成分を除去することができる。

【0127】必須のバインダーとしての上記アルコール処理重合体は、本発明の光硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常5～80重量%、好ましくは10～50重量%含有させる。アルコール処理重合体の含有量が80重量%よりも多いと粘度が高くなりすぎ、その結果、流動性が低下し塗布性に悪くなる場合がある。また、アルコール処理重合体の含有量が5重量%よりも少ないと、粘度が低くなりすぎ、その結果、塗布乾燥後の塗膜安定性が不十分であり、露光、現像適性を損なう等の問題を生じる場合がある。

【0128】（その他のバインダー）本発明の光硬化性樹脂組成物には、必須のバインダーとしての上記アルコール処理重合体と共に、必要に応じて、その他のバインダー成分を配合しても良い。その他のバインダー成分としては、例えば、エステルアクリレート類、エーテルアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エポキシア

リレート類、アミノ樹脂アクリレート類、アクリル樹脂アクリレート類、不飽和ポリエステル類のような上記アルコール処理重合体以外の光硬化性樹脂；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、シクロペンタジエン樹脂のような熱硬化性樹脂；或いは、メタクリル酸/ベンジルアクリレート共重合体、メタクリル酸/メチルアクリレート/スチレン共重合体、メタクリル酸/ベンジルアクリレート/スチレン共重合体のようなそれ自体は重合反応性を有しない樹脂等を例示することができる。

【0129】本発明の硬化性樹脂組成物の中には、耐熱性、密着性（特に耐温純水性）、耐薬品性（特に耐アルカリ性）の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物（エポキシ樹脂）を配合することができる。エポキシ樹脂は、露光・アルカリ現像後においても反応することなく塗膜に残存している酸性基と、後述するポストベーク等の加熱処理によって反応し、塗膜に優れた耐アルカリ性、耐温純水性を付与する。

【0130】エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010（油化シェル製）など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエピコート807（油化シェル製）など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202（日本化薬製）、エピコート154（油化シェル製）など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027（日本化薬製）、エピコート180S（油化シェル製）などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

【0131】これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の多くは高分子量体であるが、ビスフェノールAやビスフェノールFのグリシジルエーテルは低分子量体であり、そのような低分子量体は特に好ましい。また、グリシジル（メタ）アクリレート、オキセタン（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート等を樹脂骨格中に含むアクリル共重合体等も有効である。

【0132】このようなエポキシ樹脂は、光硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常は0～60重量%、好ましくは5～40重量%含有される。エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満では、保護膜に十分な耐アルカリ性を付与できない場合がある。一方、エポキシ樹脂の含有量が40重量%を超えると、光硬化に供しないエポキシ樹脂

量が多くなりすぎ、光硬化性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、光硬化性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量 3 重量%程度で十分な効果が発現する。

【0133】(光重合性モノマー) 本発明の光硬化性樹脂組成物には、単官能及び/又は多官能の光重合性モノマーを配合することができる。光重合性モノマーとしては、多官能アクリレートモノマーが好ましく、具体的には、エチレングリコール (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサンジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、グリセリントトラ (メタ) アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどを例示できる。これらの成分は単独又は混合物として使用される。

【0134】多官能性アクリレート系モノマーは、少なくとも 1 種の 3 官能以上のモノマーを含むことが好ましく、その含有量は多官能アクリレート系モノマー中において約 30~95 重量%を占めることが好ましい。また、これらの多官能アクリレート系モノマーには、反応希釈剤としてメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、エチルヘキシル (メタ) アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドンなどの単官能性モノマーを添加することができる。

【0135】光重合性モノマーとしての多官能性アクリレート系モノマーの含有量は、光硬化性樹脂組成物中に固形分比 3~50 重量%、好ましくは 5~40 重量%含有される。多官能性アクリレート系モノマーが 3 重量%未満になると、形成される膜の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分になるという不都合が生じ、また、この値が 50 重量%を超えると光硬化性樹脂組成物の安定性が低下すると共に、形成される膜の可撓性が不十分になるという不都合が生じる。さらに、現像液に対する溶解特性を向上させるためにもこの割合は必要で、最適化量の範囲から外れる場合には、パターン解像はされるがモノマー硬化速度が大きくなり、パターン周囲に対してスカムやひげを生じる。さらに上記の範囲外において、ひどい場合には部分的な膨潤・剥離からくるレジ

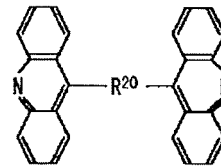
スト再付着が生じ、正確なパターン形成を阻害することがある。

【0136】(光重合開始剤) 本発明の光硬化性樹脂組成物には、必須成分の光重合開始剤として、下記式 (17) で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちから少なくとも 1 種を選んで配合する。

【0137】

【化 23】

式 (17)



(式中、 R^{20} は炭素数 1~20 のアルキレン基、オキサジアルキレン基又はチオジアルキレン基であって、側鎖を有していてもよい。)

【0138】式 (17) で表されるアルキレンビスアクリジン化合物は、水素引き抜き型のラジカル重合開始剤であり、紫外領域の照射エネルギーによりフリーラジカルを発生させることができる。本発明の光硬化性樹脂組成物に光重合開始剤として上記アルキレンビスアクリジン化合物を配合することによって、光硬化性樹脂に含まれるカルボン酸基や水酸基の活性な水素を引き抜き、優れた露光感度が付与される。その結果、露光時間が短縮して生産性が上がるだけでなく、光硬化性樹脂組成物が少ない露光量でも十分に硬化するので、膜減りやパターン崩れが起こりにくくなり、硬化膜又は硬化パターンを正確で且つ均一な厚さに形成できる。

【0139】特に、カラーフィルターと電極基板の間のセルギャップを維持する柱状スペーサーを所望の高さとするために、光硬化性樹脂組成物の塗工膜をカラーフィルター基板上に比較的厚く形成しても、露光不足による膜減りやパターン崩れが生じ難く、柱状スペーサーを正確且つ均一の高さに形成することができる。

【0140】式 (17) で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちでも、 R^{20} が炭素数 1~20 で側鎖のないアルキレン基となっているものが好ましく、具体的には、1, 3-ビス (9-アクリジニル) プロパン、1, 5-ビス (9-アクリジニル) ペンタン、1, 7-ビス (9-アクリジニル) ヘプタン、1, 8-ビス (9-アクリジニル) オクタン、1, 11-ビス (9-アクリジニル) ウンデカンなどを例示できる。これらのうち、特に好ましいのは 1, 7-ビス (9-アクリジニル) ヘプタンである。

【0141】上記アルキレンビスアクリジン化合物と共に、その他の光重合開始剤を組み合わせ用いてもよい。上記アルキレンビスアクリジン化合物とビイミダジ

ールを組み合わせると、互いに吸収波長が異なるので照射エネルギーを有効に利用でき、感度が一層のこと向上する。

【0142】上記アルキレンビスアクリジン化合物は、光硬化性樹脂組成物中に固形分比として、通常、0.1～30重量%、好ましくは、1～20重量%となるように含有される。

【0143】光重合開始剤としてのアルキレンビスアクリジン化合物が0.1重量%未満になると光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、この添加量が30重量%を超えるとベース樹脂への溶解度が飽和に達し、スピンコーティング時や塗膜レベリング時に開始剤の結晶が析出し、膜面の均質性が保持できなくなってしまう、膜荒れ発生と言う不具合が生じる。

【0144】また、アルキレンビスアクリジン化合物にその他の光重合開始剤を組み合わせる場合には、総量が1～20重量%となるように含有される。上記アルキレンビスアクリジン化合物とビイミダゾールを組み合わせる場合には、重量比で1：2～2：1の範囲で使用する

ことが好ましい。

【0145】なお、光硬化性樹脂組成物を調製するにあたって、光重合開始剤は、前記多官能アクリレート系モノマー及びアルコール処理重合体からなる組成物に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に当該組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

【0146】（その他の成分）本発明の光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤、例えば下記に示すような増感剤、界面活性剤、シランカップリング剤等を添加することができる。

【0147】光感度の向上を期待したい場合には、増感剤を添加してもよい。用いる増感剤としては、スチリル系化合物或いはクマリン系化合物が好ましい。具体的には、2-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、2-（p-ジエチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジエチルアミノスチリル）キノリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）-3, 3-3H-インドール、2-（p-ジエチルアミノスチリル）-3, 3-3H-インドール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）ベンズオキサゾール、2-（p-ジエチルアミノスチリル）-ベンズオキサゾール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）ベンズイミダゾール、2-（p-ジエチルアミノスチリル）-ベンズイミダゾールなどが挙げられる。

【0148】また、クマリン系化合物としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4, 6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-（2-ベンズイミダゾリル）-7-N, N-ジエチルアミノクマリ

ン、7-ジエチルアミノシクロペンタ（c）クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル（1）ベンゾピラノ-（9, 9a, 1-g h）-キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルベトキシ（1）ベンゾピラノ-（9, 9a, 1-g h）-キノリジン-10-オンなどが挙げられる。

【0149】界面活性剤は、光硬化性樹脂組成物に対して塗布適性、乾燥後の膜平滑性を確保するために配合され、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類、メガファックF171、172、173（大日本インキ製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105（旭硝子製）などのフッ素系界面活性剤などを挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、光硬化性樹脂組成物の固形分100重量部に対して2重量部以下とするのが好ましく、さらに好ましくは1重量部以下とする。

【0150】また、シランカップリング剤は隣接する基板や別の塗工層との密着性を改善する目的で添加され、例えば、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等を例示することができる。より具体的には、ビニルシランとして、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、アクリルシランとしては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等を使用することができる。エポキシシランとしては、β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。さらにアミノシランとしては、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。その他のシランカップリング剤としては、γ-メル

カプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。

【0151】(溶剤) 本発明の光硬化性樹脂組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して通常、溶剤が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤； γ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。

【0152】これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。

【0153】特に好ましくは、MBA (酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{H}_3)$)、PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOC}(\text{H}_3)$)、DMDG (ジエチレングリコールジメチルエーテル、 $\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$) 又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を5~50重量%に調製する。

【0154】(光硬化性樹脂組成物の調製方法) 本発明の光硬化性樹脂組成物を製造する方法としては、先ず、光硬化性重合体の主鎖を構成する各単量体を前記M

BA (酢酸-3-メトキシブチル) のような合成用溶剤中で反応させて原料重合体を合成する。次に、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、原料重合体の主鎖に含有される水酸基に対するイソシアネート基の当量比 (NCO/OH) を調節しながら滴下して反応させ、光硬化性重合体を生成させる。なお、樹脂の透明性又は紫外線透過性が特に要求される場合には、上述したように、非ニトリル系アゾ系の又はパーオキサイド系の重合開始剤を用いて原料重合体を製造すると共に、式(10)又は式(16)で表される重合禁止剤を用いてラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を導入する。それから、当該光硬化性重合体を含有する反応液にアルコールを添加し、アルコール処理した重合体を例えば30~170℃で72時間以内の期間、加熱して熟成させる。その後、反応液を他の材料と共にMBA、PGMEA、DMDGのような溶剤に混合する。光硬化性樹脂組成物中の固形分濃度は通常、5~85重量%の範囲とする。

【0155】上記の光硬化性重合体をアルコール処理しないで他の材料と混合して溶剤に溶解又は分散させると、アルコール未処理体の単独溶液と比べて、増粘現象が一層のこと著しくなる。このため、光硬化性重合体を他の材料と混合して光硬化性樹脂組成物を調製する場合には、光硬化性重合体をアルコール処理した後で一定時間放置又は加熱することにより、アルコール処理重合体を十分に熟成させてから他の材料と混合するのが特に好ましい。

【0156】光硬化性重合体と反応させるアルコールは、塗工液を調製するための溶剤になるべく近い沸点、又は、なるべく近い蒸発速度を有するのが好ましく、沸点と蒸発速度が両方とも近いのが特に好ましい。より具体的には、アルコールの沸点と塗工液用溶剤の沸点の差が75℃以内、特に40℃以内、且つ/又は、アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差が90〔 $n-\text{BuOAc}=100$ 〕以内、特に30〔 $n-\text{BuOAc}=100$ 〕以内であることが好ましい。アルコールの沸点又は蒸発速度が塗工液の溶剤と近い場合には、光硬化性樹脂組成物中にアルコールが残留していても塗工液用溶剤と一緒にアルコールも蒸発するので、塗工むらが生じ難い。ペンタノールは、PGMEAやDMDGに近い沸点と蒸発速度を有しているので、光硬化性重合体をペンタノールを用いてアルコール処理し、その後、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物を塗工用溶剤として用いて光硬化性樹脂組成物を調製するのが好ましい。ペンタノールは、MBAにも近い沸点と蒸発速度を有しているので、MBAを合成時の希釈溶剤として使用し、ペンタノールを用いてアルコール処理し、さらに、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物を塗工用溶剤として用いて光硬化性樹脂組成物を調製するのが特に好ましい。

【0157】このようにして得られる本発明の光硬化性樹脂組成物は、高感度で且つ高安定性の光硬化性重合体（アルコール処理重合体）を主成分としている。従って、本発明の光硬化性樹脂組成物は、非常に露光感度が高く、しかも、保存性及び塗工の安定性に優れている。

【0158】本発明においては、次のような方法によって、光硬化性樹脂組成物の露光感度を評価することができる。先ず、基板上に光硬化性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて塗布膜を形成する。ここで、基板としては、透明ガラス基板のように露光、現像等の一連のパターン形成工程に支障を来さないものであれば、特に問題なく使用できる。塗布膜の厚さも特に制限はないが、通常は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の厚さとする。この塗布膜を、適切な条件で、例えば $70 \sim 150^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 10$ 分間、プリベークする。プリベーク後、既知の照射強度で塗布膜を露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「現像前膜厚」とする。

【0159】次に、プリベークした塗布膜を適切な現像剤に接触させて未露光部を溶解、除去し、残った露光部を必要に応じて洗浄することによって、塗布膜を現像する。ここで、現像剤の組成及び現像の条件は、試験される光硬化性樹脂組成物に合わせて適切に選択する。現像剤としては、光硬化性樹脂組成物の露光部（硬化した部分）はほとんど溶解せず、未露光部を完全に溶解できるものが好ましいことは言うまでもない。そして、現像された塗布膜を、適切な条件で、例えば $180 \sim 280^\circ\text{C}$ で、 $20 \sim 80$ 分間、ポストベークする。ポストベーク後、塗布膜の厚さを測定し、「最終硬化後膜厚」とする。

【0160】このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算する。

【0161】残膜率 (%) = (最終硬化後膜厚 (μm) \div 現像前膜厚 (μm)) $\times 100$

【0162】一方、同じ光硬化性樹脂組成物を上記と同様にして基板上に塗布、乾燥し、プリベークし、リファレンス用の塗布膜を形成する。このリファレンス用塗布膜を、当該塗布膜が完全に硬化する照射強度で露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「完全露光膜厚」とする。次に、完全露光した塗布膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法でポストベークした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、「現像工程無しの最終膜厚」とする。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算する。

【0163】リファレンス残膜率 (%) = (現像工程無しの最終膜厚 (μm) \div 完全露光膜厚 (μm)) $\times 100$

【0164】このようにして残膜率とリファレンス残膜率を算出し、残膜率が誤差範囲 1% としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、光硬化性樹

脂組成物の最低露光量と決定する。この最低露光量が小さいほど感度が高いと評価できる。

【0165】本発明によれば、このようにして決定される最低露光量が $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $35 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であるような非常に高感度の光硬化性樹脂組成物を得ることが可能である。

【0166】本発明の光硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0167】カラーフィルターは、透明基板に所定のパターンで形成されたブラックマトリックスと、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した着色層と、当該着色層を覆うように形成された保護膜を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極が形成される場合もある。また、ブラックマトリックス層が形成された領域に合わせて、透明電極板上若しくは着色層上若しくは保護膜上に柱状スペーサーが形成される場合もある。

【0168】ブラックマトリックスは、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法のいずれを用いても形成することができ、また、クロム蒸着等により形成してもよい。

【0169】着色層は赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されてなり、ブラックマトリックスは各着色パターンの間及び着色層形成領域の外側の所定領域に設けられている。着色層は、様々な方法で形成できるが、上記した光硬化性樹脂組成物を用いて顔料分散法により形成するのが好ましい。すなわち、上記した光硬化性樹脂組成物に着色顔料を分散させて塗工材料を調製し、透明基板の一面側に塗布し、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより着色層を形成できる。着色層は、通常、 $1.5 \mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する。

【0170】保護膜は、上記した光硬化性樹脂組成物の塗工液を、スピncer、ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により塗布して形成することができる。保護膜は、例えば、 $2 \mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する。スピncerを使用する場合、回転数は $500 \sim 1500$ 回転/分の範囲内で設定する。光硬化性樹脂組成物の塗工膜は、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光され、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化されて保護膜となる。

【0171】保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO) 等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチン

グ又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20～500nm程度、好ましくは100～300nm程度とすることができる。

【0172】透明電極上の柱状スペーサーも、上記した光硬化性樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する紫外線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより形成できる。柱状スペーサーは、例えば、5μm程度の高さに形成される。スピンコーターの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、500～1500回転/分の範囲内で設定すればよい。

【0173】このようにして製造されたカラーフィルターの内面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、液晶パネルが得られる。

【0174】

【実施例】(実施例1)

(光硬化性樹脂(1')の合成)

下記分量

- ・ベンジルメタクリレート(BzMA) : 250g
- ・スチレン(St) : 350g
- ・アクリル酸(AA) : 200g
- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA) : 200g

のベンジルメタクリレート、スチレン、アクリル酸、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 5gと共に、650gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000gを入れた重合槽中に、100℃で6時間かけて滴下し、重合させ、原料重合体の溶液を得た。

【0175】次に、得られた原料重合体の溶液に、下記組成

- ・2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI) : 240g
- ・ラウリン酸ジブチル錫 : 1g
- ・酢酸-3-メトキシブチル : 2260g
- ・ハイドロキノン(HQ) : 2.5g

の混合物を一括添加した後、加熱攪拌して、アルコール処理前の光硬化性樹脂(1')を含有する反応液を得た。反応の進行はIR(赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200cm⁻¹のイソシアネート基によるピークが消失した時点まで反応させた。

【0176】各単量体の仕込み割合(モル%)は、次の通りである。ベンジルメタクリレート : スチレン : アクリル酸 : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート : 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート = 13.3 : 31.7 : 26.2 : 14.4 : 14.4。また、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する2-

メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)は1.0である。

【0177】得られた反応液の固形分は25.5重量%、粘度は77.3mPa・s/25℃だった。得られた反応液をガラス板上に塗布した後、室温で一晩減圧して乾燥させ溶剤を取り除いた。得られた固体の酸価は125.5mgKOH/g、重量平均分子量は42,500であった。

【0178】諸物性は、下記方法により測定した。

【0179】a. 固形分 : アルミ皿に反応液0.7～0.8gを精秤して入れ、105℃で6～7時間熱風乾燥機で乾燥させた後、直ちに乾燥重量を精秤し、反応液重量に対する乾燥重量の割合を求めた。

b. 粘度(mPa・s/25℃) : B型粘度計を用いてローターNo. 1を用い、60回転にて測定した。

c. 酸価 : 試料をアセトンに溶解させ、クレゾールレッドを指示薬として1/10NのNaOHで中和滴定することにより求めた。

d. 水酸基価 : 乾燥させた固形分1gをアセチル化可能な酸価を中和するのに必要なKOHの重量から求めた。

e. 重量平均分子量 : GPC測定条件及びカラムカラム : Schodex GPC KF-805L(昭和電工(株)製)

流量 : 1.0ml/min.

温度 : 40℃

溶離液 : テトラヒドロフラン

検出器 : RI

【0180】(アルコール処理) 光硬化性樹脂(1')を含有する反応液(固形分25.5重量%の酢酸-3-メトキシブチル溶液)に対して、10重量%の割合となるように1-ペンタノールを添加した後、熟成させた。1-ペンタノールを添加した反応液の一部は、90℃で11時間加熱攪拌して熟成させた。また、別の一部は、70℃で30時間加熱攪拌して熟成させた。熟成完了後に、どちらの場合も、酸無水物基[1783～1822cm⁻¹]/ベンゼン環[683～721cm⁻¹]で表される面積比が0.03以下になったことを、FT-IRスペクトルで確認した。このようにして、光硬化性樹脂(1')のアルコール処理体である光硬化性樹脂(1)を含有する反応液を得た。得られた反応液の固形分濃度は23.2重量%、粘度は49.5mPa・s/25℃だった。

【0181】(光硬化性樹脂組成物(1)の調製)

下記分量の各材料

- ・上記の光硬化性樹脂(1)を含有する反応液(固形分23.2重量%) : 59.0重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(サートマー社製、SR399) : 11.0重量部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シ

エルエポキシ社製、エピコート 180S70) : 15.0 重量部

・ 1, 7-ビス (9-アクリジニル) ヘプタン : 2.1 重量部

・ 2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール : 1.5 重量部

・ ジエチレングリコールジメチルエーテル : 59.0 重量部

・ 酢酸-3-メトキシブチル : 7.4 重量部
を室温で攪拌・混合し、光硬化性樹脂組成物 (1) を得た。

【0182】 (実施例 2) 各単量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、光硬化性樹脂 (2) を含有する光硬化性樹脂組成物 (2) を得た。

・ BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 12.9 : 25.6 : 25.3 : 16.4 : 19.7

・ NCO/OH = 1.2

【0183】 (実施例 3) 各単量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、光硬化性樹脂 (3) を含有する光硬化性樹脂組成物 (3) を得た。

・ BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 12.3 : 24.4 : 24.1 : 15.7 : 23.5

・ NCO/OH = 1.5

【0184】 (実施例 4) 原料重合体を調製する際の重合開始剤を、5g の AIBN (ニトリル系) から同量のジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (DAMP、非ニトリル系) に変更し、且つ、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させる際の重合禁止剤を、2.5g のハイドロキノン (HQ) から同量の 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシトルエン (BHT) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、光硬化性樹脂 (4) を含有する光硬化性樹脂組成物 (4) を得た。

【0185】 (実施例 5) 原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例 4 と同様に行って、光硬化性樹脂 (5) を含有する光硬化性樹脂組成物 (5) を得た。

【0186】 (実施例 6) 各単量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対

する 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、光硬化性樹脂 (6) を含有する光硬化性樹脂組成物 (6) を得た。

・ BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 0 : 35.7 : 24.0 : 18.3 : 21.9

・ NCO/OH = 1.2

【0187】 (実施例 7) 原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例 6 と同様に行って、光硬化性樹脂 (7) を含有する光硬化性樹脂組成物 (7) を得た。

【0188】 (実施例 8) 各単量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、光硬化性樹脂 (8) を含有する光硬化性樹脂組成物 (8) を得た。

・ BzMA : St : AA : HEMA : MOI = 0 : 38.2 : 21.2 : 18.5 : 22.2

・ NCO/OH = 1.2

【0189】 (実施例 9)

原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例 8 と同様に行って、光硬化性樹脂 (9) を含有する光硬化性樹脂組成物 (9) を得た。

【0190】 (実施例 10) 原料重合体を調製する際の重合開始剤を、5g の AIBN (ニトリル系) から同量のジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (DAMP、非ニトリル系) に変更し、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させる際の重合禁止剤を、2.5g のハイドロキノン (HQ) から同量の 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシトルエン (BHT) に変更し、且つ、原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例 6 と同様に行って、光硬化性樹脂 (10) を含有する光硬化性樹脂組成物 (10) を得た。

【0191】 (実施例 11) 原料重合体を調製する際の重合開始剤を、5g の AIBN (ニトリル系) から同量のジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (DAMP、非ニトリル系) に変更し、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させる際の重合禁止剤を、2.5g のハイドロキノン (HQ) から同量の 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシトルエン (BHT) に変更し、且つ、原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例 8 と

同様に行って、光硬化性樹脂 (11) を含有する光硬化性樹脂組成物 (11) を得た。

【0192】 (実施例 12)

(光硬化性樹脂組成物 (12) 及び (12') の調製)
下記分量の各材料

- ・実施例 1 で得た光硬化性樹脂 (1) を含有する反応液 (固形分 23.2 重量%) : 97.0 重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (サートマー社製、SR399) : 18.0 重量部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シエルエポキシ社製、エピコート 180S70) : 25.0 重量部
- ・1,7-ビス (9-アクリジニル) ヘプタン : 2.5 重量部
- ・2,2'-ビス (6-クロロフェニル) -4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール : 2.0 重量部
- ・ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル (ノニオン HS-210、日本油脂 (株) 製) : 3.6 重量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 59.0 重量部

を室温で攪拌・混合し、光硬化性樹脂組成物 (12) を得た。

【0193】 また、上記組成において光硬化性樹脂 (1) を含有する反応液に代え、実施例 1 で得たアルコール処理していない光硬化性樹脂 (1') を含有する反応液を用いて、光硬化性樹脂組成物 (12') を得た。

【0194】 (保存試験) 上記の光硬化性樹脂組成物 (12) 及び光硬化性樹脂組成物 (12') の粘度を、調製直後に B 型粘度計を用いて測定したところ、光硬化性樹脂組成物 (12') は 20.0 mPa・s/25℃ であり、アルコール処理した光硬化性樹脂組成物 (12) は 18.5 mPa・s/25℃ であった。

【0195】 (実施例 13)

(ブラックマトリックスの形成) 厚み 1.1 mm のガラス基板 (旭硝子 (株) 製 AL 材) 上に、下記分量

- ・黒色顔料 : 23 重量部
- ・高分子分散剤 (ビッケミー・ジャパン (株) 製 Disperbyk 111) : 2 重量部
- ・溶剤 (ジエチレングリコールジメチルエーテル) : 75 重量部

の成分を混合し、サンドミルにて十分に分散し、黒色顔料分散液を調製した。

【0196】 次に、下記分量

- ・上記の黒色顔料分散液 : 61 重量部
- ・実施例 1 の光硬化性樹脂組成物 (1) : 20 重量部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル : 30 重量部

の成分を十分に混合して、遮光層用組成物を得た。

【0197】 そして、厚み 1.1 mm のガラス基板 (旭硝子 (株) 製 AL 材) 上に上記遮光層用組成物をスピン

コーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約 1 μm の遮光層を形成した。当該遮光層を、超高压水銀ランプで遮光パターンに露光した後、0.05% 水酸化カリウム水溶液で現像し、その後、基板を 180℃ の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

【0198】 (着色層の形成) 上記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、下記組成の赤色硬化性樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布 (塗布厚み 1.5 μm) し、その後、70℃のオープン中で 30 分間乾燥した。

【0199】 次いで、赤色硬化性樹脂組成物の塗布膜から 100 μm の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより 2.0 kW の超高压水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を 10 秒間照射した。次いで、0.05% 水酸化カリウム水溶液 (液温 23℃) 中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、赤色硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 180℃ の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。

【0200】 次に、下記組成の緑色硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

【0201】 さらに、下記組成の青色硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の 3 色からなる着色層を作成した。

【0202】 a. 赤色硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントレッド 254 : 10 重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤 : 3 重量部
- ・実施例 1 の光硬化性樹脂組成物 (1) : 5 重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル : 82 重量部

b. 緑色硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントグリーン 36 : 10 重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤 : 3 重量部
- ・実施例 1 の光硬化性樹脂組成物 (1) : 5 重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル : 82 重量部

c. 青色硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントブルー 15 : 6 : 10 重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤 : 3 重量部
- ・実施例 1 の光硬化性樹脂組成物 (1) : 5 重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル : 82 重量部

【0203】 (実施例 14)

(光硬化性樹脂組成物 (1) の塗布) 実施例 13 において着色層を形成したガラス基板上に、実施例 1 の光硬化性樹脂組成物 (1) をスピンコーティング法により塗

布、乾燥し、乾燥膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の塗布膜を形成した。

【0204】(保護膜の形成) 硬化性樹脂組成物 (1) の塗布膜から $100\ \mu\text{m}$ の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより $2.0\ \text{kW}$ の超高压水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を 10 秒間照射した。次いで、 0.05% 水酸化カリウム水溶液 (液温 23°C) 中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、光硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 200°C の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0205】(実施例 15)

(光硬化性樹脂組成物 (12) の塗布) 実施例 13 において着色層を形成したガラス基板上に、実施例 12 で得られた光硬化性樹脂組成物 (12) をスピニング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚 $5\ \mu\text{m}$ の塗布膜を形成した。

【0206】(スペーサーの形成) 光硬化性樹脂組成物 (12) の塗布膜から $100\ \mu\text{m}$ の距離に、所定の形状、大きさ、及び、間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより $2.0\ \text{kW}$ の超高压水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域にのみ紫外線を 10 秒間照射した。次いで、 0.05% 水酸化カリウム水溶液 (液温 23°C) 中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、光硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 200°C の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0207】(実施例 16) 実施例 15 で得たカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度 200°C でアルゴンと酸素を放電ガスとし、DC マグネトロンスパッタリング法によってITO をターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、さらに透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

【0208】次いで、上記カラーフィルターと、TFT を形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、 150°C で $0.3\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて接合してセル組みし、TN 液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を作製した。

【0209】(実施例 17) 実施例 13 において着色層を形成したガラス基板の当該着色層上に、又は実施例 14 において着色層と保護膜を形成したカラーフィルターの当該保護膜上に、基板温度 200°C でアルゴンと酸素を放電ガスとし、DC マグネトロンスパッタリング法によってITO をターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、透明電極膜上に実施例 15 と同様の工程でスペーサーを形成し、さらにポリイミドよりなる配向膜を形成してカラーフィルターを得た。

【0210】次いで、上記カラーフィルターと、TFT を形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、 150°C で $0.3\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて接合してセル組みし、TN 液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を作製した。

【0211】($^1\text{H-NMR}$ による分析) 実施例 1 で得られたアルコール処理した光硬化性樹脂 (1) を含有する反応液 (固形分 23.2 重量%の酢酸-3-メトキシブチル溶液) $5\ \text{g}$ を、テトラヒドロフラン $5\ \text{g}$ で希釈した後、 $300\ \text{g}$ のイソプロパノール中に攪拌しつつ、スポイトで少量ずつ滴下した。上澄み液を捨て、底面に固まった固形分を再び $5\ \text{g}$ のテトラヒドロフランに完全に溶かし、 $300\ \text{g}$ のイソプロパノール中に同様に滴下した。得られた固形分を $20\ \text{g}$ のテトラヒドロフランに完全に溶かし、 $300\ \text{g}$ のヘキサン中に同様に滴下した。析出した固体を濾過し、室温で一晩減圧乾燥し、試料を調製した。得られた試料の重量平均分子量は $94,000$ であった。この試料を重DMSOに完全に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ 解析を行った結果を下記に示す。

【0212】

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d)	σ ppm
$\sigma 0.2 \sim 1.1$	(m, 12H)
$\sigma 1.1 \sim 1.8$	(m, 19H)
$\sigma 1.85$	(s, 3H)
$\sigma 3.27$	(b, 2H)
$\sigma 3.51$	(b, 2H)
$\sigma 3.90$	(b, 2H)
$\sigma 4.08$	(b, 2H)
$\sigma 4.75$	(b, 1H)
$\sigma 4.90$	(b, 2H)
$\sigma 5.63$	(s, 1H)
$\sigma 6.05$	(s, 1H)
$\sigma 7.11$	(b, 23H)
$\sigma 7.31$	(b, 6H)
$\sigma 12.04$	(b, 2H)

【0213】 $^1\text{H-NMR}$ 解析から、再沈精製処理した光硬化性樹脂 (1) における各構成単位のユニット比 (モル比) は、ベンジルメタクリレート : スチレン : アクリル酸 : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート : 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート = $2 : 5 : 4 : 2 : 1$ であった。また、精製された光硬化性樹脂 (1) においては、主鎖の構成単位 100 モルに対する 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (MOI) の導入量 (モル) は、 8.02 モルであった。

【0214】同じ方法により、他の実施例で得られた光硬化性樹脂 (2) 乃至 (11) を含有する反応液を再沈精製し、 $^1\text{H-NMR}$ により分析した。分析結果は、後述の感度評価の結果と共に、第 1 表に示す。

【0215】(感度の評価) $10\ \text{cm}$ 画のガラス基板上に、実施例 1 で得られた光硬化性樹脂組成物 (1) をス

ピンコーター（MIKASA製、形式1H-DX2）により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚 $2\mu\text{m}$ の塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で 90°C 、3分間加熱した。加熱後、塗布膜から $100\mu\text{m}$ の距離にフォトマスクを配置して 2.0 kW の超高压水銀ランプを装着したUVアライナー（大日本スクリーン製、形式MA1200）によって、同一塗膜を4等分した各領域のそれぞれに、 25 、 35 、 50 、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の強度（ 405 nm 照度換算）で紫外線を照射した。

【0216】紫外線の照射後、これら4つの各領域から、寸法が約 $1\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ の矩形状に塗布膜を削り取ってガラス基板を部分的に露出させ、触針式表面粗度測定装置（日本アネルパ（株）製、Dektak 1600）により各照射領域の膜厚を測定し、現像前膜厚とした。

【0217】次いで、塗布膜の露光部に $0.05\text{ wt}\%$ の水酸化カリウム水溶液をスピン現像機（Applied Process Technology, INK, MODEL: 915）にて60秒間散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で60秒間水洗することにより現像した。現像後、露光部の膜をクリーンオープン（忍足研究所（株）製、SCOV-250 Hy-So）により、 200°C で30分間加熱した。そして、得られた膜の各領域の膜厚を、前述したのと同じ方法で測定し、最終硬化後膜厚とした。

【0218】このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算した。
残膜率（%）＝（最終硬化後膜厚（ μm ） \div 現像前膜厚（ μm ）） $\times 100$

【0219】一方、リファレンス残膜率を、次のようにして決定した。先ず、塗布膜の全面に $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の強度で露光したこと以外はサンプルと同じ方法で、光硬化性樹脂組成物（1）の完全露光膜厚を測定した。

次に、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 露光した塗布膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法で加熱だけした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、現像工程無しの最終膜厚とした。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算した。

リファレンス残膜率（%）＝（現像工程無しの最終膜厚（ μm ） \div 完全露光膜厚（ μm ）） $\times 100$

【0220】このようにして算出された残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、光硬化性樹脂組成物（1）の最低露光量と決定した。

【0221】さらに、上述したのと同じ方法により、他の実施例で得られた光硬化性樹脂組成物（2）乃至（11）の塗布膜を形成し、現像前膜厚、最終硬化後膜厚、完全露光膜厚、及び現像工程無しの最終膜厚を測定し、各光硬化性樹脂組成物（2）乃至（11）の最低露光量を決定した。

【0222】このようにして、各光硬化性樹脂組成物（1）乃至（11）について最低露光量を決定した。結果を第1表に示す。

【0223】（比較例1）光硬化性樹脂組成物（12）中の1，7-ビス（9-アクリジニル）ヘプタンに代えて、同量の2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパノール-1を、室温で攪拌、混合して比較例1の光硬化性樹脂組成物を得た。この光硬化性樹脂組成物について、実施例の光硬化性樹脂組成物と同じ方法で $^1\text{H-NMR}$ による分析（MOIの導用量）、及び、最低硬化露光量の測定を行った。結果を第1表に示す。

【0224】

【表1】

第1表(1/2)

	組成比 BzMA:St:AA:HEMA:MOI	NCO /OH	重合開始剤 /重合禁止剤	滴 下 の 有 無
光硬化性樹脂／組成物(1)	13.3:31.7:26.2:14:4	1.0	AIBN/HQ	無し
光硬化性樹脂／組成物(2)	12.9:25.6:25.3:16.4:19.7	1.2	AIBN/HQ	無し
光硬化性樹脂／組成物(3)	12.3:24.4:24.1:15.7:23.5	1.5	AIBN/HQ	無し
光硬化性樹脂／組成物(4)	(1)と同じ	1.0	DAMP/BHT	無し
光硬化性樹脂／組成物(5)	(4)と同じ	1.0	DAMP/BHT	滴下
光硬化性樹脂／組成物(6)	0:35.7:24.0:18.3:21.9	1.2	AIBN/HQ	無し
光硬化性樹脂／組成物(7)	(6)と同じ	1.2	AIBN/HQ	滴下
光硬化性樹脂／組成物(8)	0:38.2:21.2:18.5:22.2	1.2	AIBN/HQ	無し
光硬化性樹脂／組成物(9)	(8)と同じ	1.2	AIBN/HQ	滴下
光硬化性樹脂／組成物(10)	(6)と同じ	1.2	DAMP/BHT	滴下
光硬化性樹脂／組成物(11)	(8)と同じ	1.2	DAMP/BHT	滴下
比較例の光硬化性樹脂／組成物	(1)と同じ	1.0	AIBN/HQ	無し

【0225】

【表2】

第1表(2/2)

	¹ H-NMR (τ A)	最低硬化 露光量 (mJ/cm^2)
光硬化性樹脂／組成物(1)	8.02	50
光硬化性樹脂／組成物(2)	12.0	35
光硬化性樹脂／組成物(3)	16.0	25
光硬化性樹脂／組成物(4)	8.07	35
光硬化性樹脂／組成物(5)	8.05	35
光硬化性樹脂／組成物(6)	18.7	35
光硬化性樹脂／組成物(7)	19.5	25
光硬化性樹脂／組成物(8)	19.5	35
光硬化性樹脂／組成物(9)	20.3	25
光硬化性樹脂／組成物(10)	18.7	25
光硬化性樹脂／組成物(11)	20.7	25
比較例の光硬化性樹脂／組成物	8.02	100

同じ方法で実施例12の光硬化性樹脂組成物(12)と比較例1の光硬化性樹脂組成物を用い、実施例13において着色層を形成したガラス基板上に、底辺が $10\mu\text{m}$ 画の柱状スパーサーを所定間隔で形成した。 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、及び、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、の各露光量で行った。得られた柱状スパーサーの基板内分布を比較した結果を結果を第2表に示す。

【0227】

【表3】

第2表

	露光量 (mJ/cm^2)	柱状スパーサー高さ の基板内分布
光硬化性樹脂 組成物(12)	50	$\pm 0.3\mu\text{m}$
	100	$\pm 0.3\mu\text{m}$
比較例の 光硬化性樹脂	50	$\pm 0.9\mu\text{m}$
	100	$\pm 0.6\mu\text{m}$

【0228】(保存性の評価) 実施例1で得られたアルコール未処理の光硬化性樹脂(1')を含有する反応液、及び、アルコール処理した光硬化性樹脂(1)を含有する反応液を、冷蔵、室温及び高温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、各反応液の調製直後にを行ったと同様にB型粘度計を用いて測定した。

【0229】また、実施例12で得られたアルコール未処理の光硬化性樹脂組成物(12')、及び、アルコール処理した光硬化性樹脂組成物(12)を、冷蔵及び室

【0226】(柱状スパーサーの均一性) 実施例15と

温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、同様にB型粘度計を用いて測定した。

【0230】調製直後の粘度に対する保存期間終了後の*

第3表

	光硬化性樹脂(1) (アルコール処理)	光硬化性樹脂 (1') (未処理)
冷蔵保存 (2週間)	1.001倍	1.011倍
室温保存 (2週間)	1.008倍	1.172倍
加熱保存 (70℃、1.5日)	1.020倍	1.500倍

【0232】

※ ※ 【表5】
第4表

	光硬化性樹脂 組成物(12) (アルコール処理)	光硬化性樹脂 組成物(12') (未処理)
冷蔵保存 (2週間)	1.032倍	1.049倍
室温保存 (2週間)	1.064倍	1.208倍

【0233】(透明性の評価)実施例1で得られた光硬化性樹脂(1)を含有する反応液、すなわちアルコール処理後の反応液に酢酸-3-メトキシベンジルを加えて希釈し、樹脂固形分として20wt%溶液を調製し、1cm画の石英セルに入れ、350~550nmの範囲で光線透過率を測定した。同じようにして、実施例4で得ら

★れた光硬化性樹脂(4)を含有する反応液、及び、実施例5で得られた光硬化性樹脂(5)を含有する反応液の光線透過率を測定した。測定結果を第5表に示す。

【0234】

【表6】

第5表

	組成比	重合開始剤 /重合禁止剤	滴下の 有無	360nm	400nm	485nm
光硬化性 樹脂(1)	同一	AIBN/HQ	無し	24(%)	64(%)	66(%)
光硬化性 樹脂(4)		DAMP/BHT	無し	70	87	94
光硬化性 樹脂(5)		DAMP/BHT	滴下	35	73	90

【0235】

【発明の効果】以上説明したように本発明により提供される光硬化性樹脂組成物は、必須のバインダーとして、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合しているアルコール処理重合体を含有すると共に、光重合開始剤として、前記式(17)で表されるアルキレンビスアクリジン化合物のうちから選ばれる少なくとも1種を含有している。

【0236】そして、本発明の光硬化性樹脂組成物は、

上記アルコール処理重合体と上記式(17)で表されるアルキレンビスアクリジン化合物を組み合わせて用いることによって、優れた露光感度を有しており、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができる。

【0237】従って、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いることによって、パターン形成の所用時間を短縮化し、また、露光のためのエネルギーを節約できる。また、本発明の光硬化性樹脂組成物は非常に露光感度が高いので、厚みの大きい塗工膜又はパターンを形成する場合であっても、少ない露光量で塗工膜の内部まで十分に硬化させることができ、膜減りやパターン崩れが生じ難い。

【0238】また、本発明の光硬化性樹脂組成物で用いられるアルコール処理重合体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こしにくく、

* 粘度の比を第3表及び第4表に示す。

【0231】

【表4】

アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。従って、本発明の光硬化性樹脂組成物は、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温での長期間保存も可能になる。さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物は、スピンコーターなどで塗工している最中でも粘度は変化しないので、所望の膜厚の塗工膜やパターンを精度よく且つ均一に形成することができる。

【0239】また、バインダーであるアルコール処理重合体を製造する際に、非ニトリル系アゾ系重合開始剤を用いて原料重合体を調製することにより、且つ／又は、
10 上述した式(10)で表される化合物及び式(16)で表される化合物のうちのいずれかの重合禁止剤を用いてイソシアネート化合物を導入することにより、透明性の非常に優れたアルコール処理重合体を得られる。従って、本発明の光硬化性樹脂組成物は、高い透明性が求められる場合にも使用できる。また、透明性が高い場合には、光硬化性樹脂組成物の塗膜内部に光が十分に到達するので、感度の向上にも貢献する。

【0240】そして、本発明の光硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するための材料として適している。すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く且つ均一な硬化が可能となり、優れた塗工性により精度良く且つ均一な塗布が可能となり、寸法安定性に優れた着色層、保護膜、及び柱*

* 状スペーサーを形成することができ、しかも、着色層及び保護膜にとって必要な透明性の要求を満たすこともできる。

【0241】さらに、柱状スペーサーを形成する際には光硬化性樹脂組成物を比較的厚く塗工する必要があるので、均一な塗工、及び、均一な硬化が可能な本発明の光硬化性樹脂組成物は特に好適である。

【図面の簡単な説明】

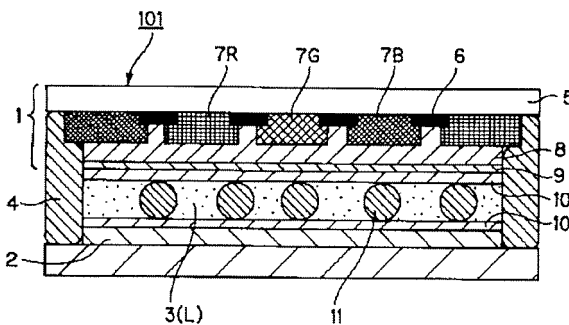
【図1】液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

【図2】液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

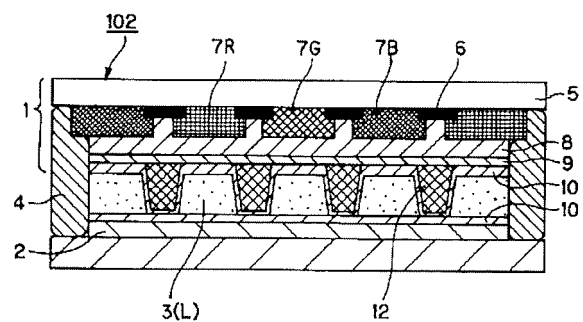
【符号の説明】

- 1…カラーフィルター
- 2…電極基板
- 3…間隙部
- 4…シール材
- 5…透明基板
- 6…ブラックマトリクス層
- 7 (7R、7G、7B)…着色層
- 8…保護膜
- 9…透明電極膜
- 10…配向膜
- 11…パール
- 12…柱状スペーサー

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 F 1/1335

5 0 5

G 0 2 F 1/1335

5 0 5

4 J 0 1 1

1/1339

5 0 0

1/1339

5 0 0

4 J 0 2 7

G 0 3 F 7/038

5 0 1

G 0 3 F 7/038

5 0 1

5 C 0 9 4

G 0 9 F 9/30

3 2 0

G 0 9 F 9/30

3 2 0

3 4 9

3 4 9 B

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA11 AB13 AC01 AD01
BC53 BC83 BC84 BC86 CA00
CA28 CC11 FA17
2H048 BA11 BA45 BA48 BB02 BB08
BB28 BB37 BB44
2H089 LA09 MA07 NA14 QA14 TA05
TA12
2H090 HB07 HC05 HD01 HD03 LA02
LA15
2H091 FA02Y FB04 FC05 GA07
GA08 LA15 LA18
4J011 QB03 SA82 UA01 VA01 WA01
4J027 AA02 CB10 CC05 CD10
5C094 AA08 BA43 CA24 EC03 ED03